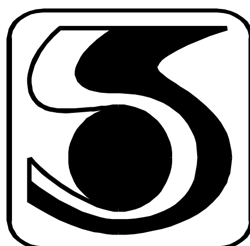
VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

ЗАО НТК

Синтеко



ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Дзержинск 1997

В В Е Д Е Н И Е

Определение неорганических и органических ионов является практически важной и достаточно сложной аналитической проблемой. Наиболее общим и универсальным методом решения этой задачи является ионообменная хроматография. Развитие высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого давления стимулировало развитие нового направления в ионообменной хроматографии - так называемой ионной хроматографии.

Ионная хроматография - это вариант ионообменной хроматографии, включающий ионообменное разделение ионов и кондуктометрическое определение концентрации хроматографически разделенных ионов. Поскольку высокочувствительное кондуктометрическое определение ионов возможно только при невысокой фоновой электропроводности потока жидкости, поступающей в детектор, были предложены два основных метода ионной хроматографии.

Первый метод, предложенный в 1975 г. Смолом, Стивенсом и Бауманом, основан на компенсации (подавлении) электролита с помощью второй ионообменной колонки, расположенной между детектором и разделяющей колонкой. Этот метод назван ионной хроматографией. В настоящее время этот термин используется в более широком смысле - для обозначения нового направления в целом.

Второй метод, предложенный Гьрде, Фритцем и Шмуклер, основан на использовании для разделения электролита с невысокой электропроводностью. Вторая (подавительная) колонка в этом случае не используется.

Методу ионной хроматографии присущи следующие особенности: 1) использование новых поверхностно-слойных сорбентов с небольшой емкостью (порядка 10^{-2}-10^{-1} мэкв/г) и небольшим размером частиц (5-50 мкм) для разделения ионов; 2) повышение скорости потока и, следовательно, повышение давления на входе колонки ($\approx$ 2-15 МПа); 3) использование высокочувствительных детекторов с автоматической записью сигнала, пропорционального концентрации разделенных ионов. Например, использование кондуктометрического детектора позволяет определять ионы с концентрацией порядка 10^{-3} мкг/мл (применение концентрирующей колонки позволяет уменьшить это значение на 2-3 порядка величины).

Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено рядом ее достоинств:

а) возможность определять очень большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы;

б) высокая чувствительность определения (до 1 нг/мл без предварительного концентрирования);

в) высокая селективность и экспрессность (можно определять 10 ионов за 10-15 минут, а при градиентном элюировании - 22 иона за 25 мин);

г) малый объем анализируемой пробы (требуется не более 2 мл образца);

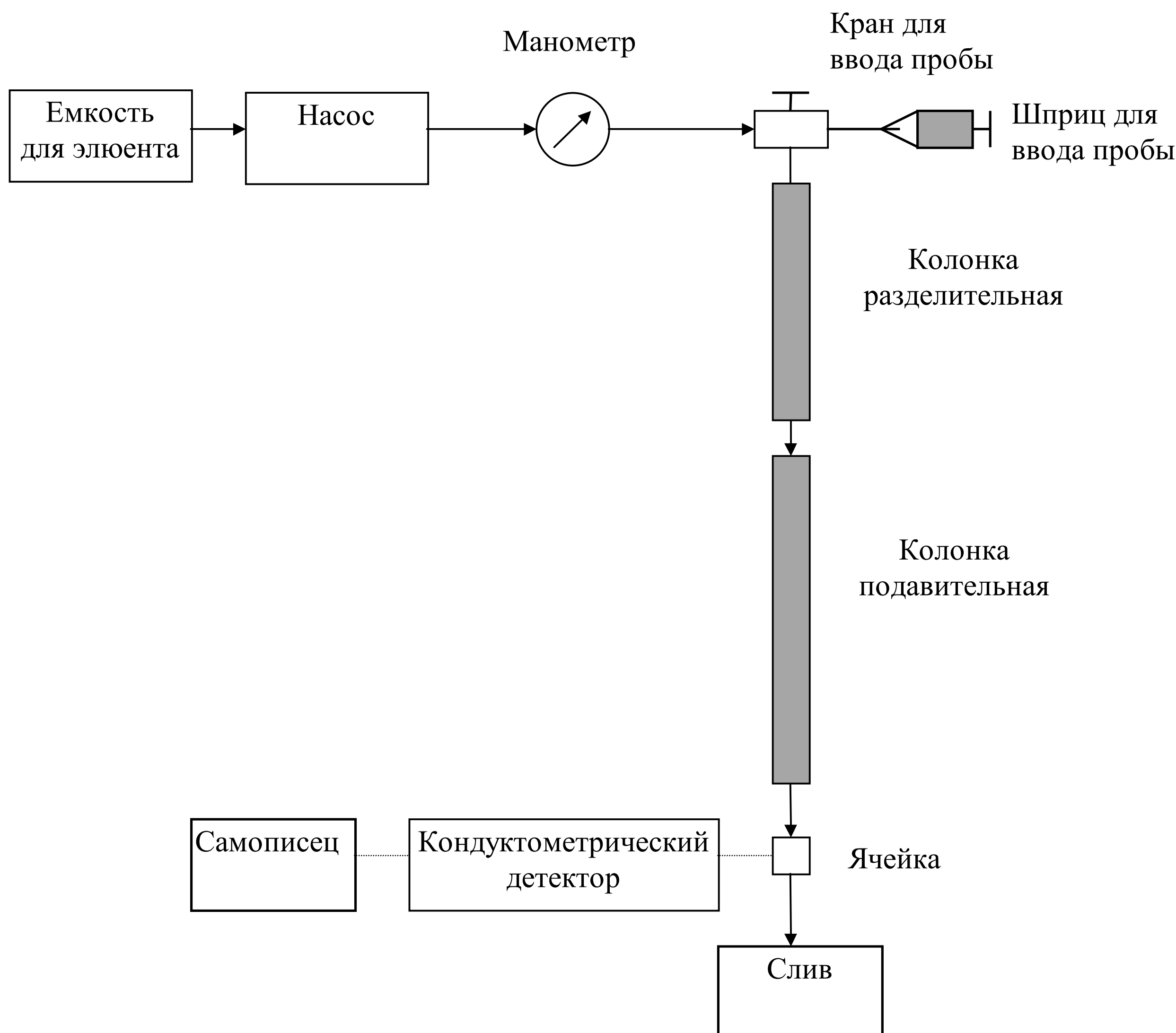
д) широкий диапазон определяемых концентраций (от 1 нг/мл до 1000 мг/л без разбавления);

I. Двухколоночная анионная хроматография

В ионной хроматографии используются принципы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ионный хроматограф состоит из резервуаров для элюента, насосов, крана для ввода пробы, колонок, кондуктометрического детектора и самописца.

Блок-схема прибора представлена на рис. 1.1. Легко видеть, что благодаря применению двух колонок этот ионный хроматограф необычен.

Рис 1.1.



Следует отметить, что за исключением кондуктометрической ячейки в ионной хроматографии используют только химически инертные соединительные трубки, колонки и краны. Это позволяет применять сильнокислые и сильноосновные элюенты, которые могли бы вызвать значительную коррозию в обычных хроматографических системах. Допустимое для ионного хроматографа давление не превышает 60 МПа.

1.1. Разделяющая колонка.

Обычные ионообменные смолы готовят путем хлорметилирования сферических частиц сополимера стирола с дивинилбензолом и последующего аминирования. Для большинства смол реакция протекает полностью с образованием обменника с высокой емкостью. В колонках, заполненных обычными анионообменниками с высокой емкостью, скорость разделения может лимитироваться диффузией ионов в объеме частиц смолы и обратно, а также обменными реакциями в смоле. В результате медленного массопереноса и размывания зоны для некоторых колонок наблюдается общая потеря эффективности. Повышения как скорости разделения, так и эффективности колонки достигают путем увеличения скорости переноса.

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

В случае разделяющих колонок фирмы Dionex этого удалось добиться благодаря применению поверхностно-пористых анионообменных смол. Такие смолы готовят, нанося на сферическую частицу стирол-дивинилбензольного сополимера тонкий слой анионообменного латекса.. Затем осуществляют поверхностное сульфирование мелких частиц, так что внешняя оболочка частиц смолы представляет собой тонкий слой сульфогрупп. Потом однородные по размеру частицы смолы (0.1-0.5 мкм) переводят в анионообменную форму, обрабатывая их четвертичным анионообменным материалом. Под действием электростатических сил мелкие частицы латекса притягиваются к поверхности смолы и образуют вторую тонкую оболочку вокруг ядра частиц. Таким образом, получающаяся смола состоит из трех различных слоев: внутреннего ядра, сульфированного слоя и слоя анионообменных частиц. На рис 1.2. схематически изображены частицы различных смол.

Рис 1.2.



Преимущество поверхностно-пористых смол перед обычными ионообменниками состоит в резком снижении диффузного пути, что приводит к ускорению обмена или массопереноса ионов элюента и образца и, следовательно, к значительному увеличению эффективности колонки. В отличие от других поверхностно-пористых материалов с сердцевиной из силикагеля или стекла, смолы применяемые в системах фирмы Dionex очень стабильны даже в среде сильноосновных элюентов. Несмотря на то что анионообменный материал, наносимый на смолу, обладает высокой емкостью, общая емкость ионного обмена смолы низка и обычно составляет 0,02-0,05 мэкв/г. Поверхностно-пористая структура и малая емкость смолы позволяют разделять разнообразные анионы в среде сравнительно разбавленных элюентов. Кроме того, благодаря малому диффузному пути эффективность колонки с такой смолой меньше подвержена влиянию скорости потока. Это означает, что можно выбирать относительно большие скорости и быстрее проводить анализ.

1.2.Элюенты

Элюенты, предназначенные для двухколоночной системы, должны отвечать двум основным требованиям. Во-первых, они должны вытеснять анионы из разделительной колонки. Во-вторых, они должны вступать в реакции обмена в компенсационной колонке с образованием воды или других слабодиссоциирующих частиц, обладающих низкой проводимостью.

В идеале элюирующий анион должен иметь несколько большее сродство к разделяющей смоле, чем наиболее прочно удерживаемый анализируемый анион. Тем не менее такой элюент может не обеспечить анализ сложной смеси анионов, поэтому выбор элюента существенно зависит от числа и типа анализируемых частиц. Список элюентов, пригодных для разделения анионов с широко меняющимся сродством, приведен в табл. 1.1.

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

Таблица 1.1.

Элюенты для анализа анионов

Элюент	Элюирующий ион	Сила	Продукт подавительной реакции
$Na_2B_4O_7$	$B_4O_7^{2-}$	Очень слабый	H_3BO_3
$NaOH$	OH^-	Слабый	H_2O
$NaHCO_3$	HCO_3^-	Слабый	H_2CO_3
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	Промежуточный	H_2CO_3

Элюенты, содержащие тетраборат натрия, обладают очень низкой способностью к вытеснению и применяются редко. Однако они полезны в случае разделения быстроэлюируимых частиц, таких, как фторид, формиат и ацетат. Борат натрия в результате конверсии в компенсационной колонке дает слабодиссоциирующую борную кислоту.

Элюент, содержащий гидрооксид натрия, с точки зрения компенасции фонового сигнала является идеальным, поскольку он конвертируется в воду. Недостатком же этого элюента является его низкое сродство к разделяющей смоле, что обеспечивает вытеснение только слабоудерживаемых анионов. Увеличение концентрации гидрооксида натрия в растворе увеличивает его способность к вытеснению, но вызывает быструю отработку подавительной колонки. Гидрооксид натрия иногда добавляют к некоторым элюентам, таким, как растворы бикарбоната и карбоната натрия.

Благодаря своему заряду карбонат имеет очень хорошие элюирующие свойства, и его можно использовать в сравнительно низких концентрациях. Чаще всего применяются элюенты, которые представляют собой буферные растворы, приготовленные смешением карбоната и бикарбоната. Селективность такого элюента можно легко изменить, меняя соотношение компонентов, т.е. меняя значение pH элюента. Кроме того, чтобы обеспечить быстрое или медленное элюирование, не влияя на порядок выхода анализируемых ионов, можно просто изменить концентрацию элюента.

1.3. Подавляющие системы

Подавляющая система является составной частью системы детектирования и предназначена для обеспечения максимального различия кондуктометрических сигналов элюента и определяемого иона. Широко использую две системы подавления: колоночную и мембранную.

1.3.1. *Колоночное подавление.*

Колоночная система подавления была предложена в первой работе по ионной хроматографии. Реакция подавления, т.е. перевод элюента и определяемого иона в соединения, сильно различающиеся по своей электропроводности, осуществляется в колонке, заполненной ионообменником высокой емкости. Эта колонка устанавливается после разделяющей перед кондуктометрическим детектором. При определении анионов подавляющую колонку заполняют катионообменником высокой емкости в Н-форме. В большинстве случаев в подавляющей колонке элюент переводят в малодиссоциированную кислоту, а определяемые анионы в сильные кислоты. При определении анионов слабых кислот наблюдается обратная картина: элюент переводят в сильную кислоту, а анионы - в слабые кислоты.

При определении катионов подавляющую колонку заполняют анионообменником высокой емкости в ОН-форме. При этом элюент переводят в воду или малодиссоциирующее основание, а определяемые катионы - в сильно проводящие основания.

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

В качестве сорбентов для подавляющей колонки могут быть использованы катионообменники Dowex 50-X8, КРС, КУ-2. Размер зерен 20-40 мкм, обменная емкость 3.5-5.0 мэкв/г. Мелкое зернение сорбента в подавительной колонке необходимо для уменьшения “мертвого” объема хроматографической системы и повышения эффективности разделения.

В процессе работы подавляющая колонка постепенно отрабатывается, т.е. сорбент переходит из протонной или гидрооксильной форм в солевую. Отработанная колонка перестает подавлять фон элюента и ее необходимо регенерировать. Для регенерации подавительную колонку отсоединяют от хроматографической системы, при этом приходится прерывать анализ. Регенерацию катионообменника проводят пропусканием через колонку 0.5н HNO_3 с последующим промыванием колонки водой. Время работы подавительных колонок до регенерации 6-10часов, в зависимости от концентрации элюента и емкости колонок.

Использование подавительных колонок является наиболее дешевым методом, поэтому он находит широкое применение в ионной хроматографии. Однако данному методу присущи следующие недостатки:

- изначально большой “мертвый” объем, что приводит к снижению эффективности системы, увеличению времени анализа, а следовательно производительности прибора,
- по мере отработки подавительной колонки в течение рабочего дня изменяется степень подавления фона элюента, что отрицательно сказывается на стабильности калибровочного графика,
- молекулы малодиссоциированных слабых кислот могут проникать в глубь зерен подавляющего катионообменника и удерживаться на подавляющей колонке; этот эффект наблюдается для анионов многих органических кислот, нитрита, фосфата, цианида, карбоната, бората и фторида.

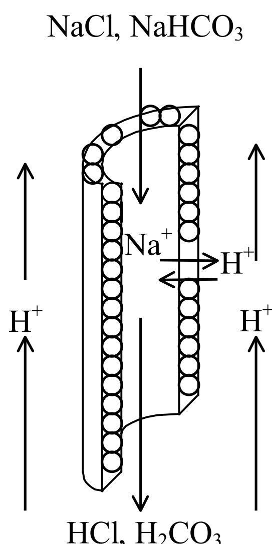
Знание недостатков этой системы подавления необходимо для правильного ее использования

1.3.2. *Мембранное подавление*

Недостатки колоночной системы подавления можно устранить, используя мембранную систему подавления. Эту систему начали использовать с 1981г.

Принцип действия мембранной системы подавления показан на рис. 1.3. Элюент и определяемые анионы в виде солей направляют после разделяющей колонки внутрь тонкой трубки, стенки которой изготовлены из катионообменного материала.

Рис 1.3.



606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

Снаружи мембранной трубки противотоком непрерывно подается регенерирующий раствор серной кислоты. Через стенки трубки происходит обмен ионов Na^+ на H^+, и на выходе элюент превращается в слабую кислоту, а определяемые анионы - в сильные кислоты. При этом анионы регенеранта, элюента и анализируемого образца в силу доннановской эксклюзии не могут проникать через стенку такой трубки.

Такая система подавления действительно позволяет устранить недостатки, связанные с необходимостью регенерации и эксклюзионным удерживанием на подавляющей колонке. Однако из-за большого “мертвого” объема размывание зон в такой системе даже больше, чем в подавляющей колонке. Кроме того, полный обмен Na^+ на H^+ достигается только при скорости подачи элюента не более 1 мл/мин.

Для повышения скорости ионного обмена и уменьшения “мертвого” объема предложено использовать заполненные мембранные трубки, свернутые в спираль. Существует два способа заполнения трубки мембранных подавляющих систем. В первой из них катионную мембранную трубку Nafion 811-X (внутр. диаметр 0.8 мм) заполняют инертными стиролдивинильными сферическими частицами диаметром 0,5 мм. Другой способ заполнения заключается в том, что для заполнения трубки Nafion 811-X (внутр. диаметр 0.7 мм) предлагается помещать в нее нейлоновую нить диаметром 0.66 мм. Последняя система создает давление до 30 атм.

В 1985г. фирма Dionex создала новую подавляющую систему, названную микромембранным подавителем (MMS). В микромембранной системе используют тонкие ионообменные пластины, закрывающие с двух сторон пластину, на которую по тонкому каналу подается элюент. Снаружи ионообменные пластины омываются раствором регенеранта. Преимуществом микромембранной системы подавления является малый объем, высокая эффективность ионного обмена и возможность использования для градиентного элюирования.

Таблица 1.2.

Сравнительная характеристика систем подавления

Характеристика	Колоночная	Мембранная	Микромембранная
Возможность непрерывной регенерации	нет	да	да
Чувствительность	высокая	высокая	высокая
Емкость	высокая	низкая	высокая
Свободный объем	2000	200	45
Возможность градиентного элюирования	нет	нет	да

1.4. Детекторы электропроводности.

Детекторы электропроводности пригодны для обнаружения самых разнообразных ионов. Такие детекторы не реагируют на вещества, находящиеся в молекулярном состоянии (воду, этанол или недиссоциированные молекулы слабых кислот). Это важное обстоятельство нужно учитывать при создании кондуктометрической ионохроматографической системы.

1.4.1. *Теоретические основы.*

Электропроводность есть способность раствора электролита проводить электрический ток между двумя электродами, к которым приложено электрическое напряжение. Этот процесс подчиняется закону Ома (U=IR), согласно которому ток пропорционален приложенному напряжению. Электропроводность раствора есть величина, обратная его сопротивлению, и измеряется в обратных омах ($Ом^{-1}$):

$$G = 1/R \qquad (1.1.)$$

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

Удельная электропроводность k определяется как

$$k = G \cdot l / A \quad (1.2.)$$

где А - площадь электродов (см^2),

l - расстояние между электродами (см).

Таким образом, *k* измеряется в единицах Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

Постоянная ячейки К выражается соотношением

$$K = l / A \quad (1.3.)$$

т.е. измеряется в единицах см$^{-1}$. Из (1.2.) и (1.3.) следует

$$k = G \cdot K \quad (1.4.)$$

Эквивалентная электропроводность λ связывается с концентрацией вещества в растворе и выражается как

$$\lambda = 1000k / C \quad (1.5.)$$

где С- концентрация в эквивалентах на 1000 см^3. Величина λ измеряется в единицах Ом$^{-1}$см^{2}экв$^{-1}$.

Комбинация уравнений 1.4. и 1.5. дает выражение, которое связывает эквивалентную электропроводность с измеряемой концентрацией:

$$G = \lambda C / 1000K \quad (1.6.)$$

Детектор электропроводности состоит из ячейки, в которую подается анализируемый раствор, индикатора и электрической схемы для измерения проводимости и измерения чувствительности. Индикатор градуируется в единицах Ом$^{-1}$.

Удельную электропроводность можно вычислить из электропроводности, если известны параметры ячейки (уравнение 1.2.). Однако на практике измеряют проводимость разбавленного раствора с известной удельной электропроводностью (например, 0.00100 н. KCl) и вычисляют постоянную ячейки по уравнению 1.4. Если постоянная ячейки известна, то измерив G, можно рассчитать удельную электропроводность других растворов.

По табличным значениям эквивалентной электропроводности и уравнению (1.6.) для кондуктометрического детектора с известной постоянной ячейки можно вычислить электропроводность различных растворов с заданной концентрацией. Предельные значения эквивалентной электропроводности некоторых часто встречающихся на практике ионов приведены в табл. 1.3. Эквивалентная электропроводность ионов обычно снижается с увеличением их концентрации вследствие межионных взаимодействий. Для разбавленных растворов (10^{-5} -10^{-3} н.) эквивалентная электропроводность мало отличается от значений, приведенных в табл. 1.3.

Таблица 1.3.

Предельные значения эквивалентной ионной электропроводности в водном растворе при 25^{o}С.

Анионы	λ, Ом$^{-1}$·см^2·экв$^{-1}$.	Катионы	λ, Ом$^{-1}$·см^2·экв$^{-1}$.
1	2	3	4
OH^-	198	H^+	350
F^-	54	Li^+	39
Cl^-	76	Na^+	50
Br^-	78	K^+	74
I^-	77	NH_4^+	73
NO_3^-	71	Mg^{2+}	53
HCO_3^-	45	Ca^{2+}	60
Формиат	55	Sr^{2+}	59

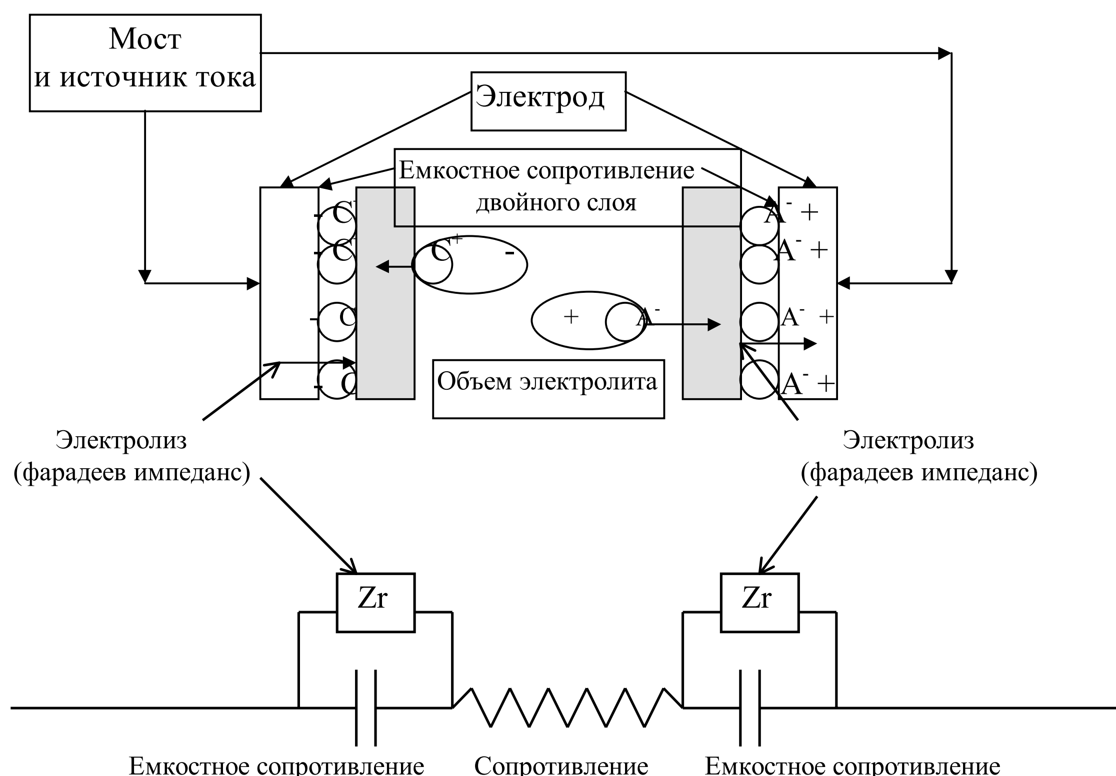
Ацетат	41	Ba^{2+}	64
Пропинат	36	Zn^{2+}	53
1	2	3	4
Бензоат	32	Hg^{2+}	53
SCN^{-}	66	Cu^{2+}	55
SO_4^{2-}	80	Pb^{2+}	71
CO_3^{2-}	72	Co^{2+}	53
$C_2O_4^{2-}$	74	Fe^{3+}	68
CrO_4^{2-}	85	La^{3+}	70
PO_4^{3-}	69	Ce^{3+}	70
$Fe(CN)_6^{3-}$	101	$CH_3NH_3^{+}$	58
$Fe(CN)_6^{4-}$	111	$N(C_2H_5)_4^{+}$	33

1.4.2.*Принцип работы ячейки.*

Если к двум электродам, находящимся в растворе электролита, приложено электрическое напряжение, то анионы в растворе будут двигаться к аноду, а катионы - к катоду. Число ионов и скорость их движения в объеме электролита определяют электропроводность раствора. Подвижность ионов (их скорость, деленная на напряженность электрического поля) зависит от заряда и размера иона, температуры, типа среды и концентрации ионов. Относительные подвижности ионов определяются предельными значениями эквивалентной ионной электропроводности, приведенные в табл. 1.3. Скорость движения ионов зависит от величины приложенного напряжения. Напряжение может быть постоянным, либо переменным синусоидальным или прямоугольной импульсной формы.

Ток в ячейке измерить нетрудно, однако сопротивление ячейки определяется напряжением, до которого ионы реагируют на его измерение. Поведение может вызвать изменение эффективного приложенного напряжения. На рис.1.4. показаны некоторые наиболее важные явления, которые могут возникнуть в ячейке. Помимо электролитического сопротивления может появляться емкостное сопротивление двойного слоя, или фарадеев импеданс.

Рис 1.4.



606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

Если потенциал на электроде ниже потенциала разложения, то в слой раствора, непосредственно примыкающий к электроду, будут притягиваться ионы противоположного заряда и образуется заряженный слой. Этот заряженный, или двойной, слой состоит из двух частей: 1) тонкого внутреннего слоя, в котором концентрация ионов (или потенциал) линейно падает с расстоянием от поверхности электрода; 2) размытого слоя, в котором концентрация ионов падает экспоненциально.

Возникновение двойного слоя снижает напряжение, приложенное к объему электролита. Если потенциал на электроде выше потенциала разложения, то будет происходить электролиз. В результате процессов окисления на аноде и восстановления на катоде через границу раздела «электрод-раствор» потечет ток. Возникающий при этом фарадеев импеданс может быть вызван медленными процессами переноса электронов, либо увеличением или уменьшением количества ионов на поверхности электродов. Фарадеев импеданс также меняет эффективное напряжение, приложенное к электроду.

1.4.3. *Измерение электропроводности.*

Влияние описанных электродных процессов можно устранить путем подачи на электроды переменного напряжения. При изменении знака приложенного напряжения меняются направление перемещения ионов, характер электролиза и характер образования емкостного сопротивления. Время релаксации различно для каждого типа процесса. По мере увеличения частоты влияние электролиза снижается или совсем устраняется, и ток в растворе определяется емкостным сопротивлением. Верхний предел частот соответствует примерно 1 МГц. При этой частоте ионы прекращают движение, хотя переориентация диполей по-прежнему будет происходить. Влиянием емкостного сопротивления можно управлять, подбирая сопротивление в электрической схеме, либо измерять мгновенный ток. Мгновенный ток - это ток, возникающий в момент подачи напряжения, когда двойной слой еще не образовался.

На электроды ячеек некоторых детекторов подают напряжение синусоидальной формы частотой 10-10000 Гц. Детектор электропроводности Wescan 213 работает на частоте 10 кГц при напряжении 20 В при отсутствии электролиза. В этом устройстве используется фазочувствительное детектирование, т.е. измеряется только та составляющая тока, которая находится в фазе с приложенным напряжением.

В других детекторах используется метод биполярной импульсной проводимости. Этот метод состоит в последовательной подаче на ячейку двух импульсов напряжения малой длительности (около 100 мкс). Импульсы имеют противоположную полярность, но одинаковы по амплитуде и длительности. Сразу по окончании второго импульса измеряют ток в ячейке и определяют ее сопротивление, пользуясь законом Ома. Такой импульсный способ питания предотвращает электролиз.

Поскольку при биполярном импульсном питании в ячейке измеряют величину мгновенного тока, емкостное сопротивление не влияет на измерения, и потому этот метод позволяет точно определить сопротивление ячейки.

1.4.4. *Особенности работы.*

В ячейках последних детекторов электропроводности электроды, как правило, делают из нержавеющей стали марки 316. Мертвый объем ячеек не превышает 2 мкл. Чтобы “дезактивировать” новую ячейку и стабилизировать сигнал, ее промывают 50%-ным раствором азотной кислоты в течение нескольких минут.

Подвижность ионов в растворе меняется с температурой. Электропроводность большинства растворов ионов возрастает примерно на 2% при увеличении температуры на 1^{o}С.

В детекторах электропроводности изменение температуры можно скомпенсировать с помощью термистора и компенсационной схемы, в которой сопротивление линейно меняется с изменением температуры раствора. В любом случае ячейку детектора нужно изолировать, чтобы предотвратить случайные колебания ее температуры. Полезно но не обязательно изолировать и другие части ионного хроматографа, такие как колонки и емкости с элюентом.

Все кондуктометрические детекторы должны включать какие-либо средства компенсации фонового сигнала, который может на три порядка величины превышать сигнал от образца. В большинстве удачно сконструированных детекторов фоновый сигнал компенсируется с помощью электронной схемы и поэтому применяют только одну проточную ячейку.

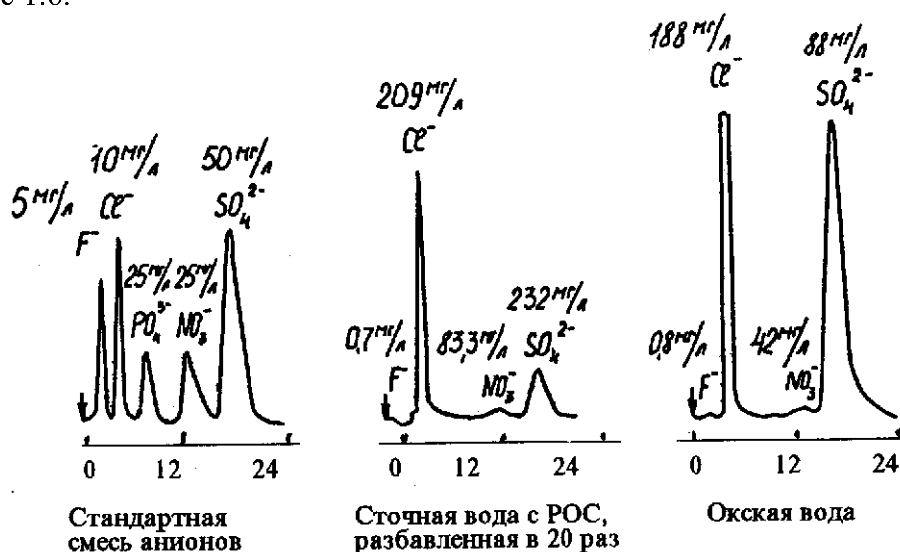
На рис. 1.5. представлен отечественный ионный хроматограф «Цвет-3006М», выпускаемый ОАО ЦВЕТ г. Дзержинск. Данный прибор оснащен двумя насосами для подачи элюента, одним насосом для регенерации, блоком автоматического дозирования, кондуктометрическим детектором и системой обработки аналитических данных.

Рис 1.5.



Ниже (рис 1.6.) представлены хроматограммы, полученные при анализе на данном хроматографе при анализе различных объектов.

Рис 1.6.



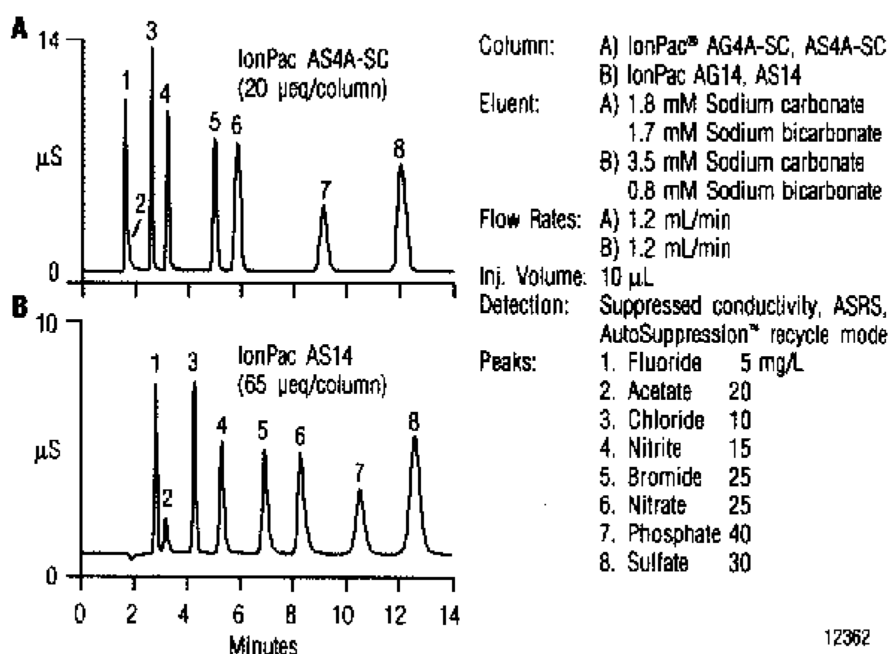
На рис 1.7. представлен ионный хроматограф, выпускаемый фирмой Dionex DX-120. Данный хроматограф отвечает всем современным требованиям:

Рис 1.7.



- все жидкостные линии выполнены из инертного полимерного материала полиэтерэтеркетона (PEEK),что значительно увеличивает чувствительность определения и увеличивает срок эксплуатации хроматографических колонок;
- высокоэффективные колонки позволяют значительно повысить скорость анализа (пример разделения тестовых смесей анионов показан на рис 1.8.;
- примененная мембранная система подавления SRS позволяет проводить непрерывный анализ длительное время, при этом уровень фона остается стабильным;

Рис 1.8.



1.5. Применение.

Двухколоночная ионная хроматография получила быстрое признание в качестве эффективного метода. Этот метод идеально подходит для анализа воды. Диапазон концентраций неорганических анионов в водах могут быть исключительно широкими - от ничтожных содержаний в особо чистой воде до макроконцентраций хлоридов в морской воде. До появ-

ления ионной хроматографии не было эффективного метода определения неорганических анионов. Спектрофотометрический, титриметрический, гравиметрический методы и даже потенциометрический с ионселективными электродами не всегда удовлетворяют современным требованиям. По аналитическим характеристикам - чувствительности, селективности, скорости и воспроизводимости - эти методы определения неорганических ионов заметно уступают ионной хроматографии.

Существует множество публикаций по применению ИХ к определению больших и следовых количеств анионов в разнообразных водных растворах. Этим методом воспользовались для определения анионов в подземных водах и стоках предприятий, производящих бумагу. Фишман и Пиен в своей работе подробно исследовали воспроизводимость, точность и чувствительность, достигаемые в ИХ по сравнению с другими методами. Они провели определение фторида, хлорида, нитрита, фосфата бромида, нитрата сульфата в образцах дождевой и почвенной воды. Минимально детектируемые количества меняются от 0,01 млн$^{-1}$ для фтор-иона до 0,20 млн$^{-1}$ для таких ионов, как хлорид и сульфат. За исключением нитрата относительное стандартное отклонение не превышало 9%. Воспроизводимость метода устанавливали по известным количествам анализируемых анионов. Обнаруживаемые количества менялись в интервале 96-103%. Авторы заключили, что ИХ является наилучшим методом определения анионов, поскольку она более чувствительна, надежна и точна, чем методы применяемые в настоящее время.

Разработано множество методик по анализу неорганических анионов в атмосферном воздухе, в газовых выбросах предприятий.

Ниже приведены некоторые применения ИХ :

- анализ нитрата и сульфата, собранного на воздушных фильтрах;
- определение неорганических ионов и органических кислот в газированных напитках;
- определение анионов в кислотных дождях методом ионной хроматографии;
- определение оксалата в моче методом ИХ;
- методика для определения анионов в гидрооксиде натрия;
- метод для определения следовых количеств сульфатов в морской воде;
- определение следовых количеств бромата в озонированной питьевой воде с использованием ИХ;
- определение следовых количеств анионов в водах особой чистоты;
- контроль содержания анионов на электростанциях в водах особой чистоты и боратной воде;
- определение нитрата и нитрата в питьевой воде.

II. Определение щелочных и щелочно-земельных металлов.

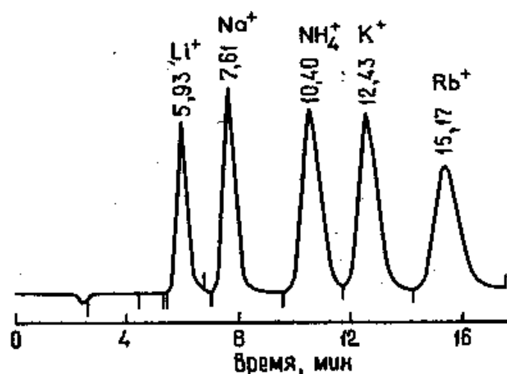
Методом ионной хроматографии можно определять большинство металлов. Существуют методики определения щелочных, щелочноземельных металлов. Методики ионохроматографического анализа металлов имеют высокую чувствительность, селективность и экспрессность. На практике ,однако, ионная хроматография для анализа металлов применяется реже, чем для анализа анионов. Это обуславливается конкуренцией других современных методов анализа металлов, таких как: атомная адсорбция, ион-связанная плазма, полярография, ионселективная амперометрия.

Для анализа данных ионов наиболее удобен двухколоночный вариант ионной хроматографии. Этот метод аналогичен примененному для анализа неорганических анионов. Он

включает разделительную и подавительную колонки, содержащие соответственно смолу с небольшой емкостью на основе стирол - дивинилбензольного сополимера с поверхностными сульфогруппами и сильноосновную анионообменную смолу с высокой емкостью. В качестве элюента часто используют сильноразбавленную азотную кислоту (0.1-5.0 ммоль/л). После разделения катионов в разделяющей колонке в кислом элюенте последний нейтрализуется в подавительной колонке. Фоновая проводимость при этом падает. Анализируемые катионы одновременно переводятся в соответствующие гидрооксиды, что позволяет осуществить чувствительное кондуктометрическое детектирование.

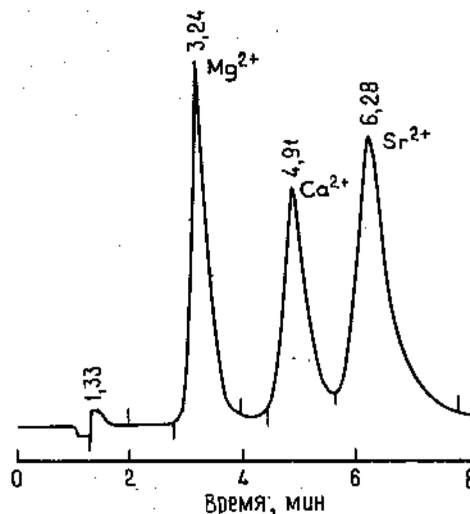
Однозарядные катионы (например щелочных металлов и некоторых аминов) удовлетворительно разделяются и определяются при элюировании их разбавленными растворами азотной кислоты. Один из примеров такого разделения приведен на рис 2.1.

Рис 2.1. .



Благодаря более высокому сродству двухзарядных ионов щелочно-земельных металлов к разделяющей смоле их разделение возможно в среде более сильных элюентов. Для этой цели используют разбавленные растворы минеральных кислот (HCl, HNO_3) с этилендиамином. На рис 2.2. представлен пример высококачественного разделения нескольких щелочно-земельных металлов.

Рис 2.2.



2.1. Разделительные колонки.

Катионообменные смолы с низкой емкостью получают путем поверхностного сульфирования сферических частиц стирол-дивинильного сополимера. Частицы смолы обрабатывают концентрированной серной кислотой, и на их поверхности образуется тонкий слой сульфокислотных групп. Окончательная емкость смолы связана с толщиной этого слоя и

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

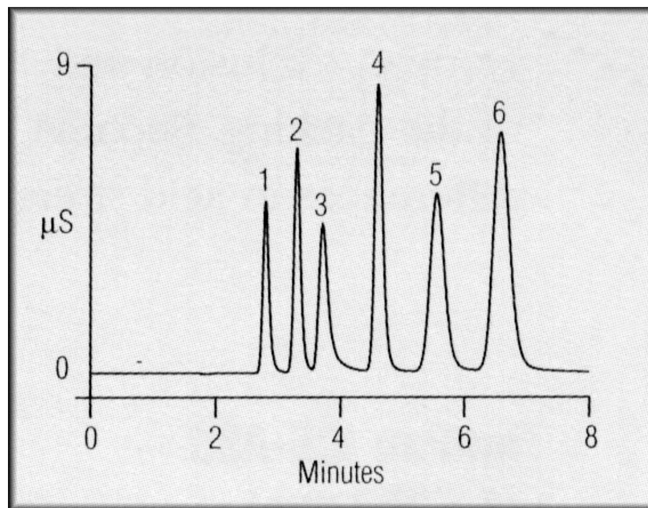
зависит от типа смолы, диаметра частиц, температуры и времени контакта с серной кислотой. Типичная емкость лежит в интервале 0.065-0.1мэкв/г. Длина диффузного пути в таких смолах невелика, поскольку неактивная гидрофобная сердцевина смолы ограничивает доступ анализируемых катионов в ее объем. Это приводит к ускорению массообмена катионов и, следовательно, к улучшению качества разделения. Смолы с поверхностными функциональными группами устойчивы при pH 1-4, причем трудности, вызываемые набуханием, незначительны.

Фирма Dionex выпустила новую колонку IonPac CS12A для изократического разделения одновалентных и двухвалентных катионов менее чем за 10 минут при использовании растворов серной, соляной или метансульфоновой кислот в качестве элюента рис 2.3.

Рис 2.3.

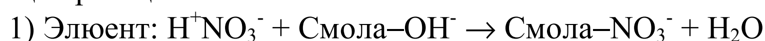
Разделение моно- и двухвалентных катионов

Колонка:	Ion Pac CS12A.
Элюент:	31 мМ Серная кислота.
Скорость потока:	1,0 мл/мин.
Детектор:	Кондуктометр с автоподавителем.
Компоненты:	1. Литий
	2. Натрий
	3. Аммоний
	4. Калий
	5. Магний
	6. Кальций



2.2. Подавительные системы.

Подавление электропроводности элюента при анализе катионов происходит точно так же, как и при определении анионов (гл. I). Однако вместо катионообменной смолы применяют сильноосновную анионообменную смолу для обмена анионов элюента и образца на OH^--ионы. Например , если в разделяющей колонке происходит разделение нитрата натрия и хлорида калия в среде азотной кислоты, то в компенсационной колонке протекают следующие реакции:


1) Элюент: $H^+NO_3^- + \text{Смола–}OH^- \rightarrow \text{Смола–}NO_3^- + H_2O$


2) Образец: $Na^+NO_3^-, K^+Cl^- + \text{Смола–}OH^- \rightarrow \text{Смола–}NO_3^-, Cl^- + Na^+OH^-, K^+OH^-$

Таким образом можно видеть, что взаимодействия в компенсационной колонке приводят к образованию гидрооксидов металлов, обладающих высокой электропроводностью, и к элюенту, состоящему в основном из воды.

Поскольку функция компенсационной колонки при анализе катионов аналогична рассмотренной для анионов, выбор смолы можно сделать, исходя из тех же соображений. Для этой цели пригодна любая анионообменная смола высокой емкости, если она не влияет на качество разделения, уже достигнутое на разделяющей колонке. Чтобы подавить большую часть побочных воздействий на анализируемые катионы при прохождении их через подавительную колонку, обычно применяют микропористые смолы типа Dowex 1-X10 (в отечественных хроматографах используют анионообменные смолы типа АВ-17 или АРА-8п фракции 50-100 мкм). Эти смолы с умеренной степенью поперечного сшивания сводят к минимуму неполноту доннановского распределения слабоосновных компонентов, таких как ион аммония, которые в компенсационной колонке со смолой в OH^--форме превраща-

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

ются в соответствующие свободные основания. Чем больше объем пор смолы (ниже степень сшивания), тем сильнее проявляется стремление таких частиц к проникновению в твердую фазу. На времена удерживания и, следовательно, на высоты пиков слабых оснований может также влиять степень отработки подавительной колонки, т.е. степень нейтрализации гидрооксилов смолы. Смола с 8% сшивающего компонента предпочтительнее смолы с 12% этого компонента, поскольку зависимость высоты пиков от степени отработки подавительной колонки сводится к минимуму, а эффективность разделения сильноионизированных частиц улучшается.

Кроме того, важно, чтобы соотношение объемов разделяющей и подавительной колонок было минимальным - тогда степень разделения, достигнутая в первой колонке, существенно не ухудшится.

Отработавшую подавительную колонку (в которой активные центры полностью заняты и уже не удаляют анионы элюента) регенерируют, пропуская через нее 0.1 М раствор гидрооксида натрия.

Как и в анализе анионов, подавление фона элюента может осуществляться мембранными системами подавления. В настоящее время фирма Dionex выпускает так называемый катионный саморегенерирующийся подавитель CSRS, “мертвый” объем которого составляет всего 50 мкл. Этот подавитель очень удобен в работе, так как может работать непрерывно длительное время, не требуя выключения системы на регенерацию. При этом высоты пиков в процессе работы остаются постоянными. Данный подавитель работает с элюентами, содержащими метансульфоновую или серную кислоты, и не используются с азотной и соляной.

2.3. Элюенты.

Общие соображения, касающиеся выбора элюентов, по существу те же, что и в анионной хроматографии. Элюенты должны эффективно вымывать анализируемые катионы из разделяющей колонки и вступать в реакции обмена в компенсационной колонке, приводящие к снижению электропроводности. Выбор элюента зависит от сродства анализируемых катионов к смоле разделяющей колони. Для разделения однозарядных катионов эффективными элюентами являются разбавленные (в интервале концентраций 0.001-0.01 н.) растворы минеральных кислот (например, азотной).

Двухзарядные катионы (например, щелочноземельных металлов) значительно сильнее удерживаются на катионообменной смоле, и их уже нельзя вымывать элюентами, пригодными для разделения однозарядных ионов. Несмотря на то, что увеличение концентрации минеральных кислот приводит к увеличению вытеснительной способности элюента, концентрированные элюенты обладают более высокой коррозионной активностью и вызывают преждевременное истощение подавительной колонки. И тем не менее, для разделения двухзарядных катионов целесообразнее применять элюенты с более высокой вытеснительной способностью. Установлено также, что наиболее практичными являются разбавленные растворы этилендиамина.

III. Анализ переходных металлов

Из огромного разнообразия хроматографических методов анализа катионов переходных и тяжелых металлов для рутинного применения можно выделить два способа: образование комплексов после колонки и до колонки с последующим спектрофотометрическим детектированем.

3.1. Послеколоночная реакция.

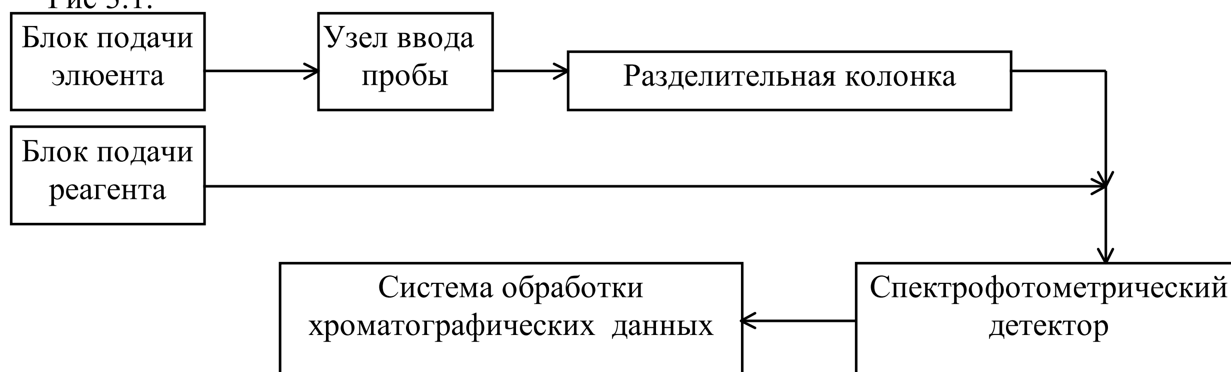
606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

Одноколоночный вариант определения катионов переходных, в том числе редкоземельных, также тяжелых металлов со спектрофотометрическим детектором наиболее распространен. Разделенные на катионообменной колонке катионы с помощью послеколоночной реакции переводят в интенсивно окрашенные соединения, которые детектируют спетро-фотометрически в видимой области спектра. Метод получения производных после колонки с элюируемых фракциях хорошо известен со времен первых ионообменных разделений. Сикафуз подробно описал наиболее важные параметры конструкции такой системы детектирования и порядок работы с ней. Цветные реакции должны быть быстрыми. Поглощение цветообразующего вещества должно быть слабым (или отсутствовать), а поглощение комплекса металла с ним - сильным. Смешение цветообразующего реагента и элюата должно осуществляться быстро и эффективно, причем для уменьшения размывания пиков объем смесительной камеры должен быть минимальным.

Помимо указанных выше критериев, идеальный цветообразующий реагент должен взаимодействовать с ионами большого числа металлов. Наиболее общим реагентом является 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР): он реагирует с 34 металлами.

На рис. 3.1. показана схема ионохроматографической установки с послеколоночным реактором.

Рис 3.1.



Элюент насосом подается на разделительную колонку через узел ввода пробы. Анализируемая проба вводится в хроматограф с помощью шприца. Объем дозируемой пробы обычно составляет 50-100 мкл. Катионы переходных металлов разделяются на катионообменной разделительной колонке и выходят из нее каждый в свое время. На выходе из колонки поток элюента смешивается с потоком реагента и поступает в ячейку спектрофотометрического детектора. Спектрофотометрический детектор непрерывно измеряет величину поглощения, протекающего через него потока жидкости. Катион металла, выходящий из колонки, вступает в реакцию с реагентом и образует сильно окрашенный комплекс. Интенсивность окраски раствора регистрируется спектрофотометрическим детектором, причем величина сигнала детектора зависит от концентрации катиона металла в анализируемой пробе. На рис 3.2. показана хроматограмма разделения нескольких металлов с использованием послеколоночной реакции.

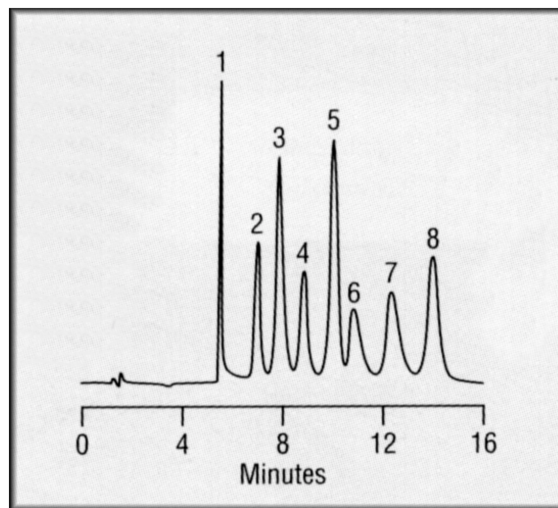
Для создания наилучших кинетических условий протекания реакции и получения линейного калибровочного графика цветообразующий реагент нужно брать в большом избытке. Концентрация буфера также должна быть высокой, чтобы реакции протекали быстро, воспроизводимо и до конца. Иногда высокая концентрация буфера нужна для создания требуемого pH различных элюентов, взятых в высоких концентрациях. При работе с высокими концентрациями реагентов может образовываться осадок, который забивает краны и соединительные трубки, а также снижает прозрачность стенок кюветы. В таких случаях прибор нужно промывать ежедневно. Многие элюенты и рабочие растворы могут вызывать корро-

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

зию. Поэтому соединительные переходы и трубки следует изготавливать из инертных полимерных материалов. При проведении послеколоночных реакций очень важно добиться снижения пульсаций насосов, подающих элюент и реагент. В последнее время с этой целью для подачи реагента используют пневматические модули. Данные модули позволяют максимально сгладить шумы, связанные со смешением потоков.

Рис 3.2.

Колонка:	Ion Pac CS5
Элюент:	6 мМ Пиколиновая кислота
	50 мМ Уксусная кислота
	50 мМ Ацетат натрия.
Скорость потока:	1мл/мин.
Послеколоночный реагент:	0,2 мМ PAR
	1М Уксусная кислота
	3М Гидрооксид амвония.
Скорость потока реагента:	0,7 мл/мин.
Детектор:	Спектрофотометр 520 мм.
Компоненты:	1. Железо (III)
	2. Медь
	3. Никель
	4. Цинк
	5. Кобальт
	6. Кадмий
	7. Марганец
	8. Железо (II)



Метод анализа металлов с послеколоночной реакцией наиболее эффективен и позволяет анализировать максимальное число компонентов.

3.2. Доколоночное реагирование.

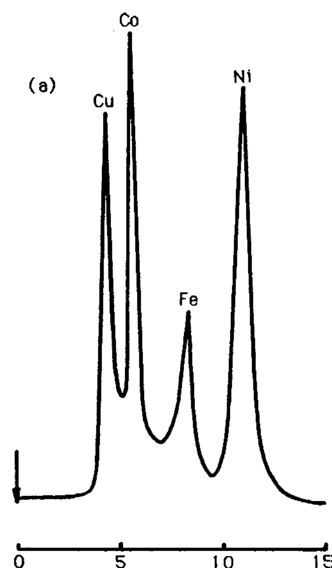
Наиболее чувствительным хроматографическим методом определения тяжелых и переходных металлов является метод доколоночного образования комплексов с последующим хроматографированием.

На рис. 3.3. приведен пример разделения комплексов металлов после образования комплексов с 2,4-пиридилазо-резорцином.

В пробу воды добавляют раствор пиридилазорезорцина (реагент берут в избытке), при этом раствор получает ярко красную окраску. Полученный раствор дозируют в хроматограф. Комплексы ионов металлов разделяются на колонке и детектируются спектрофотометрическим детектором при длине волны 510 нм. Чувствительность данного определения по меди составляет 10 мкг/л при объеме дозы 100 мкл.

Ограничения этого метода - невысокая эффективность разделения, поэтому количество одновременно анализируемых металлов небольшое. Хроматографическое разделение комплексов металлов с ПАРом проводят в сильно щелочной среде при pH=11. Данные условия требуют использования высоко стабильных полимерных сорбентов.

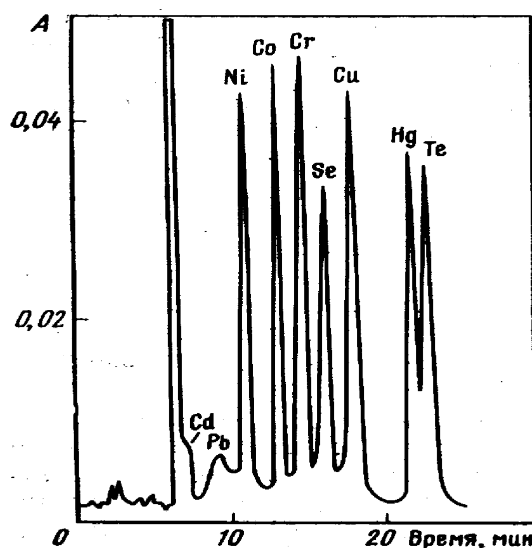
Рис 3.3



Элюент: этанол-вода (20-80) + 8 мМ ТВАОН, рН=11,8. Колонка С-8.

Распространенным реагентом для образования хелатных комплексов является диэтилдитиокарбамат. Хроматографирование комплексов металлов с этим реагентом проводят в более мягких условиях при рН-7.0. Комплексы с дитиокарбаматом детектируют спектрофотометрически на длине волны 254 нм (рис 3.4.).

Рис 3.4.



Данный метод положен в основу методики определения металлов (меди, свинца, цинка, кадмия) в озоленных пробах мяса и мясных продуктов методом ВЭЖХ (свидетельство № 145-96).

IV. Применение ионной хроматографии в атомной энергетике.

Одним из наиболее совершенных методов анализа ионных форм элементов в водных средах является ионная хроматография (ИХ). За сравнительно короткий период своего развития (менее 20 лет) этот метод получил широкое распространение в анализе благодаря целому ряду достоинств:

606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

1. Определение большого числа ионов в одной пробе.

2. Высокая чувствительность определения.

3. Высокая селективность и экспрессность.

4. Малый объем анализируемой пробы: 100-200 мкл - прямое определение более 0,1 мг/л; 10-100 мл (с концентрированием) - более 0.1 мкг/л.

5. Возможность полной автоматизации, работа в режиме on-line.

6. Во многих случаях - полное отсутствие пробоподготовки.

Перечисленные преимущества метода привлекли внимание к использованию ИХ в энергетике прежде всего для анализа следовых количеств ионов. Первые сообщения о применении ИХ для анализа на тепловых станциях относятся к 1979 году. В это время Southern California Edison Company приобрела одну из первых моделей ионного хроматографа, который использовался для идентификации и количественного определения примесей, присутствующих в системах парового цикла на всех установках компании в рамках проекта EPRI "Чистота пара". С 1983 года ИХ применяется в атомной энергетике и в настоящее время большинство АЭС США и многие европейские АЭС оснащены ионохроматографическим оборудованием.

Аналитический модуль ионного хроматографа включает разделительную колонку, заполненную мелкодисперсным сорбентом. С использованием системы кранов и насосов высокого давления проба наносится на разделительную колонку, разделяется элюентом на отдельные компоненты, и разделенные формы регистрируются в проточном детекторе. Для анализа следовых количеств проба предварительно концентрируется на отдельной колонке. При использовании подавительного варианта ионной хроматографии перед детектором устанавливается супрессор, снижающий электропроводность элюента. Для облегчения анализа хроматографический модуль комплектуется модулем подготовки проб и стандартов. При работе в режиме on-line предусматривается наличие модуля отбора проб, обеспечивающего коммутацию потоков при выборе проб и их подачу в модуль пробоподготовки.

Задачи, решаемые на АЭС с помощью ионной хроматографии, можно проиллюстрировать на примере организации химического контроля на ряде АЭС США. АЭС Limerik является двухблоковой станцией с реакторами кипящего типа фирмы "Дженерал Электрик" мощностью 1100 МВт. Оба блока работают в бескоррекционном режиме с дозированием кислорода в питательную воду. На каждом блоке станции установлены двухканальные ионные хроматографы для работы в режиме on-line серии 8100 (Dionex).

Ввод в действие ионных хроматографов обеспечил контроль водных сред по следующим компонентам:

Таблица

Анионный канал		Катионный канал	
Ион	Диапазон (мкг/л)	Ион	Диапазон (мкг/л)
фторид	0.09 - 1.8	литий	0.09 - 1.8
ацетат	0.09 - 1.8	натрий	0.09 - 1.8
формиат	0.09 - 1.8	калий	0.09 - 1.8
хлорид	0.09 - 1.8	магний	0.09 - 1.8
сульфат	0.09 - 1.8	марганец	0.09 - 1.8
фосфат	0.45 - 9.0	кальций	0.09 - 1.8
нитрат	0.45 - 9.0		
хромат	2.2 - 44		

Результаты ионохроматографического анализа используют прежде всего для оценки состояния водно-химического режима. Определение концентраций отдельных ионных форм позволило проводить баланс электропроводности теплоносителя, который ранее искажался в результате загрязнения проб при ручном отборе. Было установлено, что электропровод-

ность в большей степени определяется присутствием хромат-ионов конструкционного происхождения. Возможность отслеживать концентрацию хромат-ионов позволило оценить коррозионную обстановку во время остановов реактора для очистки воды. Так, рост электропроводности воды при останове реактора определялся увеличением концентрации хромат-ионов; концентрации хлорид- и сульфат- ионов не менялись. Это позволило сделать вывод об отсутствии отрицательного влияния остановов реактора на межкристаллическое коррозионное растрескивание.

Ионо-хроматографический контроль позволил выяснить, что рост электропроводности теплоносителя в один из периодов работы блоков был обусловлен увеличением содержания нитратов, поступающих из бака хранения конденсата. Была прослежена цепочка поступления нитратов вплоть до мочевины, проникающей в систему удаления отходов и не удаляемой с помощью ионного обмена. На основании полученной информации был устранен источник поступления мочевины.

Ионная хроматография позволила установить причину усиленного разрушения оболочек ТВЭЛов в один из периодов работы станции. Повышенное содержание фосфатов являлось следствием разрушения замещенных трифенилфосфатов, которые использовались в системах электрогидравлики и попадали в контур. При осаждении на оболочках ТВЭЛов они вызывали локальное изменение теплопроводности и, тем самым, способствовали разрушению.

На основании динамики изменения концентрации сульфат ионов был установлен заброс смолы в реакторную воду из системы конденсатоочистки. Непрерывное определение сульфата позволило оценить и величину заброса (135 г).

Такое повышение качества аналитической информации привело к решению установить на станции дополнительный ионохроматографический комплекс для анализа переходных металлов.

В 1986 году EPRI опубликован доклад по органическим примесям в теплоносителе реакторов с водой под давлением. В этом документе выделено два основных положения:

- более 90% органических ионов второго контура составляют ацетаты и формиаты;
- эти кислоты определяют до 50% катионной проводимости как питательной воды, так и конденсата на семи из 13 обследованных АЭС с PWR.

В настоящее время разработан специальный сорбент AS-10 для изократического определения анионов, в том числе ацетата и формиата. При анализе с использованием этого сорбента отсутствует мешающее влияние основных корректирующих добавок - аммиака, гидразина, морфолина, борной кислоты.

Содержание кремния на АЭС Oconee является постоянно контролируемым параметром. Это связано с тем, что конструкция парогенератора не позволяет осуществить процедуру “продувки” во время работы блока. Из-за отсутствия постоянного удаления кремния возможны его отложения. В соответствии с регламентом, для трех блоков при работе на мощности проводится анализ 12 проб в сутки. Чтобы избавиться от трудоемкого и недостаточно чувствительного ручного метода, на станции в дополнение к двум ионным хроматографам для контроля катионных и анионных компонентов в 1990 году установлен ионный хроматограф on-line для анализа кремния. После его ввода в действие не только существенно упростилась процедура анализа, но и значительно возросла точность (стандартное отклонение менее 4% на уровне концентраций 10 мкг/л).

Химический контроль содержания продуктов коррозии (ПК) водных сред АЭС является одним из наиболее трудоемких. Традиционный вариант на зарубежных АЭС включает операции концентрирования ПК из больших объемов проб на пакетах из пористых и ионообменных фильтров, реагентный перевод ПК в растворенные формы с последующим атомно-адсорбционным определением. Процедура анализа занимает несколько часов. В 1991 го-

ду на АЭС Surry был проведен цикл исследований по ионохроматографическому определению ПК в воде второго контура с аммиачным режимом коррекции pH. Идея заключалась в нахождении и доказательстве однозначной корреляции между суммарным содержанием ПК и отдельными компонентами, находящимися в устойчивой ионной форме. Было доказано, что марганец во втором контуре образуется в результате коррозии компонентов углеродистой стали и, следовательно, может являться индикатором общей коррозии контура. В соответствии с программой исследований были разработаны методики ионохроматографического анализа катионов марганца с кондуктометрическим и фотометрическим детектированием. Эти методики, в частности, позволили определять марганец на уровне долей мкг/л со стандартным отклонением менее 20%. В течение нескольких месяцев сравнивались результаты ионо-хроматографического определения марганца с результатами лабораторного анализа общего содержания железа. Было установлено, что отношение концентрации растворенного марганца к общему содержанию железа постоянно. Результаты сравнения прямого определения железа и рассчитанного на основе ионохроматографического определения марганца показали прекрасную сходимость. Естественно, коэффициент корреляции специфичен для каждой станции и определяется материалом трубопроводов, компоновкой оборудования и т.д. По результатам этих работ аналогичные системы ИХ-анализа on-line были установлены на АЭС Sequoyah и АЭС Browns Ferry, отличающихся корректирующими добавками ВХР второго контура (соответственно морфолин и безкоррекционный режим).

В 1988 году EPRI с представителей крупнейших энергетических компаний США подготовил руководство по химии II контура реакторов с водой под давлением. В соответствии с этим руководством, ионо-хроматографические методики анализа рекомендованы для большинства контролируемых параметров:

Таблица

Параметр	Методы анализа, рекомендованные EPRI, 1988г. (В скобках - пределы определения, мкг/л)	
аммиак	ИСЭ (10)	ИХ (0.05)
бор	Колориметрия (100)	ИХ
электропроводность	Кондуктометрия	
хлориды	ИСЭ (10)	ИХ (0.05)
железо	ААС с концентрированием	
морфолин	Колориметрия	ИХ
органические кислоты	ООУ	ИХ (5)
pH	ИСЭ	
кислород	Амперометрические датчики	
кремний	Фотометрия (10)	ИХ (2)
натрий	ААС, ИСЭ (2)	ИХ (0.1)
сульфат	---	ИХ (0.2)

ИСЭ - ион-селективные электроды; ААС - атомно-адсорбционная спектрометрия; ООУ - общий органический углерод; ИХ - ионная хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К Ионная хроматография, М.: Мир, 1984, 221 с.
2. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография, М.: Издательство Московского университета, 1990, 198 с.
3. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов, М.: Наука, 1989, 285 с.

4. Гурский В.С., Епимахов Л.В. Применение ионной хроматографии в атомной энергетике (обзор), НИТИ, 1995 г.

Приложение 1

Спектрофотометрические детекторы.

Спектрофотометрические детекторы давно и успешно используют в ВЭЖХ. Спектрофотометрическое детектирование можно использовать и для определения ионов, поэтому эти детекторы находят все более широкое применение в ионной хроматографии.

Используется основной закон светопоглощения Ламберта-Бера, согласно которому количество поглощенного раствором монохроматического излучения прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц в этом растворе С и длине поглощающего слоя l:

$$A^{\lambda} = \varepsilon^{\lambda} C l \qquad (1)$$

где A^{λ} - поглощение раствора при длине волны λ;

ε^{λ} - молярный коэффициент поглощения.

При прохождении раствора элюента через спектрофотометрический детектор его сигнал будет определяться уравнением:

$$A_E^{\lambda} = \varepsilon_E^{\lambda} \cdot C_E \cdot l, \qquad (2)$$

при прохождении зоны определяемого вещества сигнал будет равен

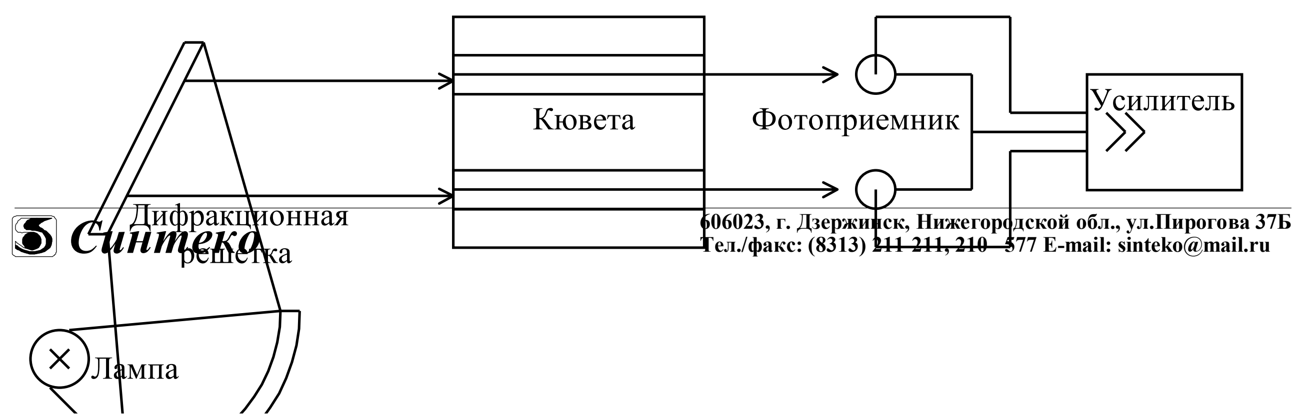
$$A_S^{\lambda} = \varepsilon_E^{\lambda} l\left(C_E - C_S\right) + \varepsilon_S^{\lambda} l C_S. \qquad (3)$$

Изменение сигнала выражается соотношением

$$\Delta A^{\lambda} = A_S^{\lambda} - A_E^{\lambda} = \left(\varepsilon_S^{\lambda} - \varepsilon_E^{\lambda}\right) l C_s \qquad (4)$$

Таким образом, изменение сигнала детектора при прохождении определяемого вещества пропорционально концентрации этого вещества, что позволяет использовать спектрофотометрический детектор в количественном хроматографическом анализе.

Рис 1.



606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210-577 E-mail: sinteko@mail.ru

На рис. 1. представлена оптическая схема спектрофотометрического детектора. Световой поток от источника излучения попадает на дифракционную решетку, выделяющую излучение с определенной длиной волны, затем проходит через сравнительный и измерительный каналы ячейки и фиксируется на фотоприемнике. Возникающий фототок усиливается дифференциальным логарифмическим усилителем. При прохождении через измерительную ячейку вещества, поглощение которого отличается от поглощения элюента, возникает разбаланс фотоумножителя, что и фиксируется на регистрирующем приборе в виде хроматограммы.

Большое значение для нормальной работы спектрофотометрического детектора имеет конструкция проточной ячейки. Она должна обеспечивать быстрое прохождение всей массы жидкости через ячейку. Объем ячейки должен быть минимальным, обычно не более 10 мкл.

Современные фотометрические детекторы работают как в УФ (200-400 нм), так и в видимой области спектра (400-700 нм). Существуют детекторы с фиксированной длиной волны излучения (фотометрические) и переменной (спектрофотометрические). В фотометрических детекторах в качестве источника излучения, как правило, применяют ртутные лампы. Монохроматизация излучения в этих детекторах осуществляется с помощью светофильтров. В спектрофотометрических детекторах в качестве монохроматизатора служит дифракционная решетка. При работе в УФ области в качестве источника излучения используют дейтериевую лампу, а в видимой области - вольфрамовую.

На рис 2. показан спектрофотометрический детектор СПФ-1, выпускаемый АО Цвет г. Дзержинск.

Рис 2.



606023, г. Дзержинск, Нижегородской обл., ул.Пирогова 37Б
Тел./факс: (8313) 211-211, 210 –577 E-mail: sinteko@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	**1**
I.	**Двухколоночная анионная хроматография...**	**1**
	1.1. Разделяющая колонка...	2
	1.2. Элюенты..	3
	1.3. Подавляющие системы..	4
	1.4. Детекторы электропроводности...	6
	1.5. Применение...	11
II.	**Определение щелочных и щелочно-земельных металлов..............................**	**12**
	2.1. Разделительные колонки..	13
	2.2. Подавительные системы..	14
	2.3. Элюенты..	15
III.	**Анализ переходных металлов...**	**15**
	3.1.Послеколоночная реакция...	15
	3.2.Доколоночное реагирование...	17
IV.	**Применение ионной хроматографии в атомной энергетике ....**	**18**
	Литература	21
	Приложение 1	22